

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012705217 **Image available**

WPI Acc No: 1999-511326/199943

XRAM Acc No: C99-149867

XRPX Acc No: N99-381207

Operation control method of fuel battery - involves maintaining potential of hydrogen electrode to specific value by deactivation of carbon monoxide in gas supplied to fuel electrode by platinum catalyst

Patent Assignee: TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK (TOYW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11219715	A	19990810	JP 9834126	A	19980130	199943 B
JP 3536645	B2	20040614	JP 9834126	A	19980130	200439

Priority Applications (No Type Date): JP 9834126 A 19980130

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11219715	A		8	H01M-008/04	
JP 3536645	B2		8	H01M-008/04	Previous Publ. patent JP 11219715

Abstract (Basic): JP 11219715 A

NOVELTY - Heating gas with CO and gas with oxidizing agent are supplied to fuel and air poles (14,16) respectively to generate electromotive force. Heating gas supply is interrupted temporarily and gas with oxidizing agent supply is continued. Pt or Pt-Ru catalyst in fuel pole, deactivates CO to control battery operation so that hydrogen electrode potential of fuel pole is +0.3 V or more.

USE - In solid polymeric type fuel battery.

ADVANTAGE - Since the deactivation of CO is performed by platinum catalyst, the life time of fuel electrode is increased. DESCRIPTION OF

DRAWING(S) - The figure shows the solid polymeric type fuel battery. (14,16) Fuel and air poles.

Dwg.5/7

Title Terms: OPERATE; CONTROL; METHOD; FUEL; BATTERY; MAINTAIN; POTENTIAL; HYDROGEN; ELECTRODE; SPECIFIC; VALUE; DEACTIVATE; CARBON; MONO; OXIDE; GAS; SUPPLY; FUEL; ELECTRODE; PLATINUM; CATALYST

Derwent Class: M11; X16

International Patent Class (Main): H01M-008/04

International Patent Class (Additional): H01M-004/86; H01M-008/06

File Segment: CPI; EPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-219715

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/04

識別記号

F I

H 0 1 M 8/04

P

J

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-34126

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月30日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 朝岡 賢彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

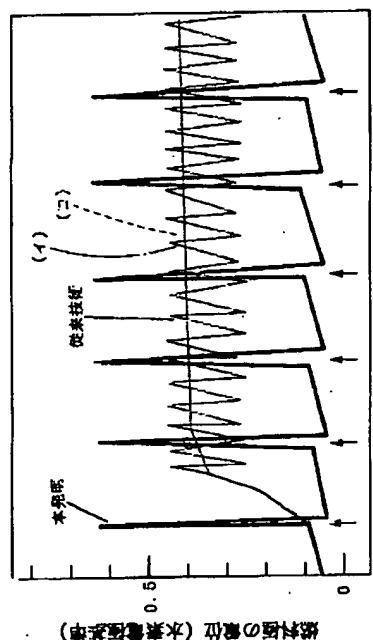
(74) 代理人 弁理士 上野 登

(54) 【発明の名称】 燃料電池の運転制御方法

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子型などの燃料電池において燃料電極の電極触媒の活性が持続するようにした運転制御方法を提供すること。

【解決手段】 Pt系触媒などの電極触媒が担持された燃料極にCO等の不純物を含む燃料ガスが供給されるような燃料電池において、その発電中に空気極への酸化剤ガスの供給を続けたまま燃料ガスの供給を一時的に遮断することによりその燃料電極の電極触媒に吸着されるCO等が酸化除去されるように運転を制御する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極触媒が担持される燃料極に被毒成分を含む燃料ガスを供給すると共に空気極に酸化剤ガスを供給し、燃料極の酸化及び空気極の還元反応により発電起電力を生じさせる燃料電池において、その発電中に、燃料極の電極電位を一時的に標準水素電極電位に対して+0.3V以上貴なる電位とする過程を含むことを特徴とする燃料電池の運転制御方法。

【請求項2】 前記燃料極の電極電位を一時的に標準水素電極電位に対して+0.3V以上貴なる電位とする過程が、空気極への酸化剤ガスの供給を続けたまま燃料ガスの供給量もしくは濃度を減少させる過程あるいは燃料ガスの供給を停止する過程であることを特徴とする前記請求項1に記載する燃料電池の運転制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池の運転制御方法に関し、さらに詳しくは、固体高分子型燃料電池などにおいて燃料極に用いられる燃料極触媒(PtあるいはPt-Ru等の貴金属触媒)が燃料ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)ガス等により被毒・失活しないようにする運転制御方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の燃料電池として、例えば、固体高分子型燃料電池は、図5に示すような基本構造を有する。すなわち、この固体高分子型燃料電池は、水素イオン導電性の高分子固体電解質膜12の片側面に燃料極(負極)14が、また反対側面に空気極(正極)16がそれぞれ一体的に設けられ、それぞれの電極面には集電体(セパレータ)18が配設される。

【0003】そして集電体18の燃料極14との対向面には燃料ガス(主に水素ガス)の貫流路が形成され、空気極16との対向面には酸化剤ガス(主に空気)の貫流路が形成される。電解質膜12の材料としては、一般にフッ素系陽イオン交換膜、例えば、デュボン社の「ナフイオン(Nafion)」（商品名）が用いられ、電極基材には、カーボンブラック、カーボンペーパー、カーボクロス等のカーボン材料が、また集電体(セパレータ)にはグラファイト等が用いられる。

【0004】この電池の基本原理は、図6に示すように、燃料極に水素、空気極に酸素を供給すると、次の反応式に示すように、燃料極では酸化反応、空気極では還元反応が起こり、電解質膜中を水素イオンが移動することにより起電力が生じるものである。

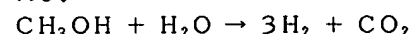
燃料極： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

空気極： $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

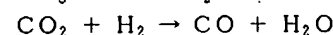
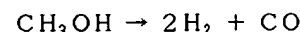
【0005】ところでこの種の燃料電池では、十分に大きな反応速度が得られるように両電極に電極触媒が用いられる。この反応速度は発電電流として表れるので、これにより高い発電出力が得られる。通常、固体高分子型

燃料電池では、燃料極、空気極とも、Pt触媒あるいは、Ptを含む多元系触媒(例えば、Pt-Ru触媒)が用いられる。これらの触媒は通常カーボン電極に担持されている。

【0006】一方、使用される燃料ガスも、メタン等の低分子量の炭化水素やメタノール等のアルコール類を改質して発生させた水素リッチなガスを燃料として用いる場合がある。図7にそのプラントの概略構成を示したが、燃料であるメタノールは、改質部において、例えばCu-Zn系触媒上で水と反応し、下式のように水素と二酸化炭素の混合ガスとなり、燃料電池の燃料極に送られる。

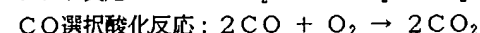
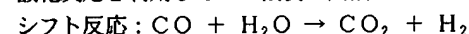


【0007】ところがこのとき、必ずしも完全に上記反応が進行するわけではなく、例えば、



等の経路で数%のCOが副生される。この副生されたCOは、燃料極の電極触媒であるPt系電極触媒の触媒毒として作用する。COは、この電極触媒上に強く吸着され、本来の燃料極の反応である水素酸化の反応を阻害する。

【0008】そこで通常、燃料ガス中に含まれるCO濃度を低減すべく、CO除去部を改質部の後段に置いている。ここでは、下式のようなシフト反応およびCO選択酸化反応を利用してCO濃度が低減される。



【0009】上述のように、改質部の後段にCO除去部を設けることにより改質器出口(燃料電池入り口)のCO濃度を数10ppmまで低減することが可能となる。尚、電池の作動温度は比較的低く(200℃以下)、通常100℃以下の温度で運転される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この程度のCO濃度でも、燃料極に純Pt触媒を用いると被毒を受け、電池性能は低下する。Pt-Ru二元系触媒など通常知られている耐CO性の触媒を用いれば、電池温度約80℃以上では、数十ppmのCO濃度なら殆どその性能低下は問題にならないことが知られているが、立ち上がり時など電池温度が十分に上がっていない場合には、数十ppmでも性能低下が著しい。

【0011】また、負荷変動があり、経時的に改質器でのガス処理量が変化する場合には、一時的に熱バランスが崩れて多量のCOが燃料電池に送られることがある。この場合、耐CO性触媒といえども被毒し、性能が低下する。したがって燃料極の耐CO対策としては、CO除去部によるCO濃度の低減とPt-Ru等の耐CO性触媒の使用に依っても必ずしも十分な対策とは言い難い。

【0012】そこでさらに進歩したCO被毒回避のため

の技術としては、燃料ガスに2%程度の酸素を混入し、電極触媒上に吸着したCO分子を酸化除去する方法が提案されている[S.Gottesfeld and J.Pafford, J.Electrochem. Soc.135, 2651(1988);S.Gottesfeld, US Patent 4910099(Mar.20,1990);D.P.Wilkinson, H.H.Voss, J.Dudley, G.J.Lamont and V.Basura, US Patent 5432021(1995), US patent 5482680(1996)参照]。この方法を用いると従来よりも低い温度(～室温)、高いCO濃度(100ppm以上)でも性能低下が問題にならなくなると言われている。

【0013】しかし、燃料や吹き込む空気の流れの制御を誤ると電池内での発火や爆発を引き起こす危険を否定できない。自動車の動力源など、一般民生用の発電装置としての安全性を確保するためには、少なくとも吹き込むO₂濃度を1%以下に抑えなければならないが、現状技術では、O₂濃度を下げると効果が十分得られないという問題がある。

【0014】本発明の解決しようとする課題は、燃料ガスとして主にメタンやメタノールなどの炭化水素やアルコール類を水蒸気改質して得られる改質ガスを用いる燃料電池において、Pt系やPt-Ru系等の活性触媒が担持される燃料電極の電極表面に吸着されるCO等を酸化除去し、燃料ガス(水素)中に含まれるCO等の不純物による電池性能の低下を回避回復することのできる運転制御方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するため本第一発明に係る燃料電池の運転制御方法は、白金系などの電極触媒が担持される燃料極に一酸化炭素などの被毒ガスを含む燃料ガスを供給すると共に空気極に酸化剤ガスを供給し、燃料極の酸化及び空気極の還元反応により発電起電力を生じさせる燃料電池において、その発電中に燃料極の電極電位を一時的に標準水素電極電位に対して+0.3V以上貴なる電位とする過程を含むことを要旨とするものである。

【0016】上記構成を有する本発明の運転制御方法では、燃料極の電極触媒に蓄積するCO等の不純物を燃料電池の運転を継続したまま一時的に燃料極の電位を標準水素電極電位に対して+0.3Vよりも貴なる電位にすることにより、燃料極を失活させたCO等を酸化除去する。そのためCO等による被毒・失活した燃料極表面の電極触媒はその表面が清浄化され、水素酸化活性が回復する。

【0017】また本第二発明は、燃料極の電極電位を一時的に標準水素電極電位に対して+0.3V以上貴なる電位とする過程として、空気極への酸化剤ガスの供給を続けたまま燃料ガスの供給量もしくは濃度を減少させるか、或いは燃料ガスの供給を停止することを要旨とするものである。

【0018】通常燃料極触媒に吸着されたCO等を電気

化学的に酸化除去できる反応は、+0.3V(標準水素電極基準)以上の電位域である。また燃料電池が作動している時の燃料極の電位は、+0.1V(標準水素電極基準)以下であるが、対極の酸素極は酸素等の酸化剤が供給される限り、十分高い貴な電位を有しているため、燃料ガスの供給もしくは濃度を一旦減少あるいは停止することにより、燃料極電位を標準水素電極に対し0.3V以上貴な電位にすることができる。燃料極電位が上昇して+0.3V以上のある電位に達したときに燃料ガスの供給を再開するというような運転を行うとよい。燃料極の電位は理論的には空気極と同電位(+1.0V標準水素電極基準くらい)までの上昇は可能であり、COを電気化学的に酸化除去する電位は十分に得られる。

【0019】したがって燃料極への燃料ガスの供給量もしくは濃度を減少あるいは停止する電位をあらかじめ設定しておく(例えば0.1V)、その電位を越えると燃料ガスの供給を減少あるいは停止し、また燃料ガスの供給を再開する電位もあらかじめ設定しておく(例えば0.6V)、その電位に達すると燃料ガスの供給を再開するように運転制御の自動化を図ることが望ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

(第1の実施例)初めに図1に、この実施例のために製作した小型の試験用固体高分子型燃料電池(単電池)の構造を示す。この実施例では、燃料極触媒にPt-Ru(原子比で1:1)合金触媒をカーボンブラック上に担持したもの、空気極触媒に純Pt触媒をカーボンブラック上に担持したもの、電解質膜にナフィオン(デュボン社の商標名)を用いた。電極の面積は10cm²とした。

【0021】実験方法としては、初めに燃料極に純水素、空気極に空気を供給し、電池の作動温度を60℃とし、5Aの一定電流で起電力を生じさせた。これにより端子間の電圧が0.7Vで安定作動した。この状態で、燃料極に供給している水素にCO100ppmを加えると、端子間電圧は経時的に低下し、最終的には端子間電圧はおおよそ0.3V程度まで低下した。これは、燃料極のPt-Ru触媒にCOが化学吸着し、水素の酸化反応を阻害したためである。

【0022】ここで一旦電流を停止し、まず、空気極に供給されるガスを空気から純水素に切り替えた。次に燃料極の電位を、この純水素に切り替えた空気極に対して+0.05Vとなるように保持しながら、燃料極に流通するガスをCOを含む水素から純粋な窒素へと切り替えた。その後、燃料極の電位を純水素を供給している空気極(以下「水素参照電極」と呼ぶ)に対して+0.05Vから貴なる方向(+方向、酸化反応がより進みやすくなる方向)に走査していき、電流の応答性を調べた。

【0023】図2は、水素参照電極に対する燃料極の電位(V)と電流密度(mA/cm²)との関係を示したも

のである。この図2のデータに示されるように、実線で示した一回目の走査では、水素参照電極に対して+0.3Vあたりから酸化方向の電流が流れはじめ、表面に吸着したCOが電気化学的に酸化されているのがわかる。COの酸化は水素参照電極に対して+0.5V程度で完了した。水素参照電極に対し+1.0Vまで電位走査した後、再び+0.05Vまで戻し、しばらく保持した後、二回目の電位走査（破線で示す）を行った。

【0024】二回目の走査では、+0.35V以下の電位領域に一回目の走査では認められなかった吸着水素の酸化に起因する電流が認められ、水素酸化反応に対する活性が回復していることが示され、さらにCOの酸化に起因する酸化電流は消失した。この結果より、電極触媒上に吸着したCOは、水素電極基準で+0.3Vよりも高い電位で酸化が始まり、+0.5V以上で完全に酸化除去されることと、一旦酸化除去された後は、触媒の本来の機能である水素酸化の活性は回復されることがわかる。

【0025】（第2の実施例）次に上記した試験用燃料電池を用いて、燃料ガスとして水素75%、CO100ppmを含むメタノール改質ガスを供給し、0.5A/cm²一定電流での放電を、作動温度60℃、電池内圧1.5atmの条件で行った。

【0026】この実験では一定電流の放電状態の下、放電時間の経過とともに電池電圧は低下するが、その電池電圧が0.6Vを割り込んだところで、燃料の供給を停止し、電池電圧が0.1Vとなったところで速やかに燃料供給を再開するようにした。そして燃料の供給再開後には電極活性は初期状態まで回復し、元の電圧（0.6V）まで戻るのでその電圧が再び0.6Vを割り込んだところで燃料の供給を停止し、この操作を繰り返すようにした。

【0027】図3は、その一定電流の放電状態における燃料極の電位（水素電極基準）を示したものである。比較として継続的に運転する場合（従来技術）の電位の変化を細線あるいは破線で示している。通常、燃料電池が作動している時の燃料極の電位は、+0.1V（標準水素電極基準）以下であり、燃料極触媒上に吸着されたCOは除去されず蓄積されていく。

【0028】そして燃料極触媒の活性点がCOで占められてくると、通常の燃料電池反応である水素酸化反応が阻害され、一定電流や一定負荷の条件で発電すると、過電圧が増大するため、燃料極の電位は経時的に上昇する。燃料極触媒上に吸着されたCOは、電気化学的に酸化除去することができるが、この反応が起きるのは、通常+0.3V（標準水素電極基準）以上の電位域である。

【0029】そのためやがて、COが酸化されうる電位まで電極電位が上昇すると、一部のCOが酸化され、これによって触媒活性サイトが開放されるので過電圧が減少して電極電位は下降する。そして0.3V以下に下が

ると再び燃料極触媒へのCOの吸着が起こって電極電位が上昇し、0.3Vを挟んでCOの吸着と酸化が繰り返されるため図3に細線で示したようなジグザグ状に電位の昇降動力を繰り返す。あるいは同図に破線で示したように0.3V近辺の一定電位で推移することとなる。

【0030】これに対して本発明の運転方法では、太い実線で示したように、燃料の供給を停止した時点で燃料極の電位が急激に上昇し、燃料供給の再開によって元の電位まで急激に低下する。そしてこの繰り返しによって燃料極の電位は平均電位+0.1V以下を維持しつつ発電できることが明らかとなった。このように本発明方法の運転制御によれば、燃料の一時停止により燃料極の触媒表面が一旦完全に清浄化されるので、燃料極における水素酸化活性は完全に回復されることになる。

【0031】一方図4は、その一定電流の放電状態における燃料電池の電圧変化を示したものである。比較として継続的に運転する場合（従来技術）の電圧変化を破線で示している。このデータよりわかるように、破線で示した従来技術の電圧変化は、時間の経過によって電池電圧が低下し、0.3V当たりまで低下した後もなかなか低下傾向を示すことがわかる。

【0032】これに対して本発明の場合は、実線で示したように、燃料の供給を停止した時点で電池電圧が急激に低下し、燃料供給の再開によって元の電圧まで急激に回復する。そしてこの繰り返しによって電池電位は燃料の停止・再開の時間を除いて0.6V以上に保たれた状態が得られる。本発明によれば、この過程を繰り返すことによって高い平均電圧を維持しつつ発電できることになる。

【0033】燃料極電極電位をCOが酸化除去されるほど高く、水素電極基準の電位で+0.5V以上とするその他の方法としては、発電の電流を大きくする方法があげられる。

【0034】本発明は上記した実施例に何等限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例では説明しなかったが、燃料極に水素電極基準電位センサを設け、その電位センサからの検知信号により燃料極の電位があるレベル（例えば、+0.1V）より貴になると燃料極への燃料の供給を停止し、あるレベル（例えば、+0.6V）より貴になると燃料の供給を再開するように制御するとよい。またあるいは、その燃料電池に電圧センサを設け、その電圧センサからの検知信号により同様の制御（例えば、電圧が0.6V以下になったら燃料の供給を停止し、0.1V以下になると燃料の供給を再開する）を行なうようにしてもよく、このようにすれば、燃料電池の運転が自動的に（オートマチックに）制御されることになる。

【0035】

【発明の効果】本発明に係る燃料電池の運転制御方法に

よれば、運転中に燃料電極の表面に吸着されるCO等の不純物を運転途中においてその電極への燃料の供給を一時的に停止することにより酸化除去し、その燃料電極に担持される電極触媒の活性が維持されるようにしたものであるから、その燃料電池は高い起電力の発生を継続することができ、結果として発電エネルギー効率を向上させることができるものである。また燃料電極はその電極触媒のCOによる被毒・失活が継続的に回復されるために恒久的使用が可能となり、メンテナンスフリーの状態が得られる等の経済的メリットも大きく、産業上極めて有益な運転方法と言える。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に用いられた試験用固体高分子型燃料電池の構造を示した図である。

【図2】図1に示した試験用燃料電池を用いた実験として、燃料極の対水素参照電極電位(V)と電流密度(mA/cm^2)との関係を示した図である。

【図3】別の実験としてCOを含む水素を燃料として燃料極に供給した時の電位変化を本発明方法と従来技術とで比較して示した図である。

【図4】図3の実験において燃料電池の電圧変化を本発明方法と従来技術とで比較して示した図である。

【図5】従来一般に知られる固体高分子型燃料電池の基本構造を示した図である。

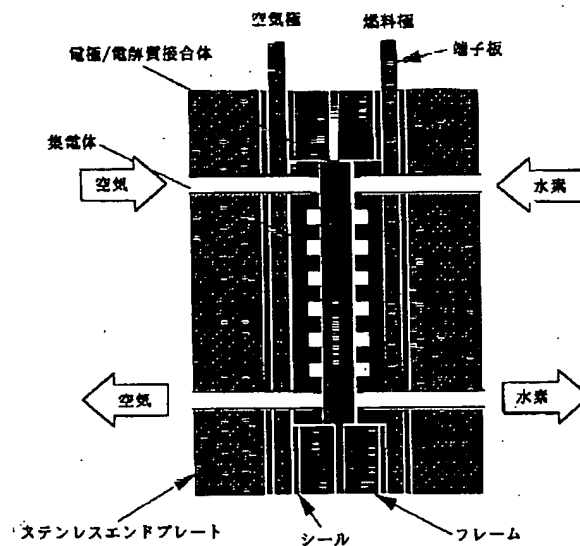
【図6】図5に示した燃料電池の基本原理を説明するために示した図である。

【図7】図5及び図6に示した燃料電池において燃料として改質ガスを用いる場合のプラントの概略構成を示した図である。

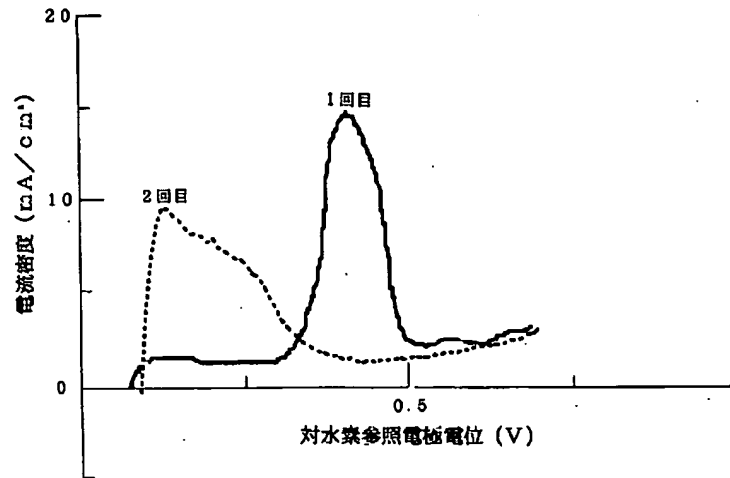
【符号の説明】

- 10 固体高分子型燃料電池
- 12 高分子固体電解質膜
- 14 燃料極
- 16 空気極

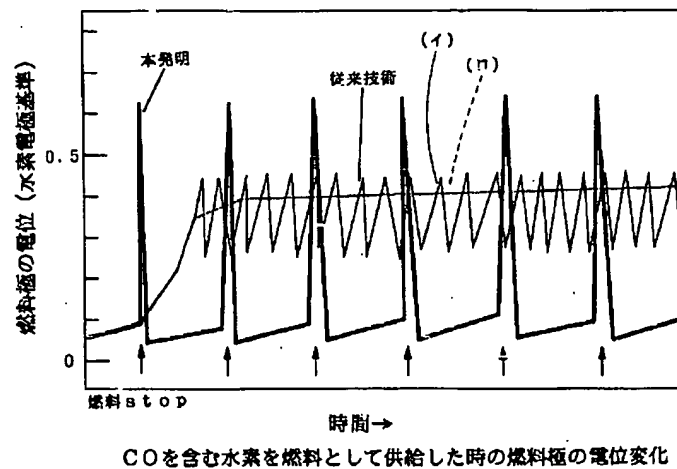
【図1】



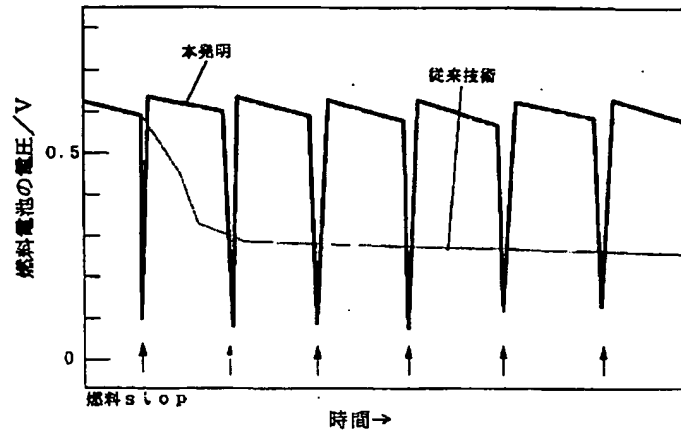
【図2】



【図3】

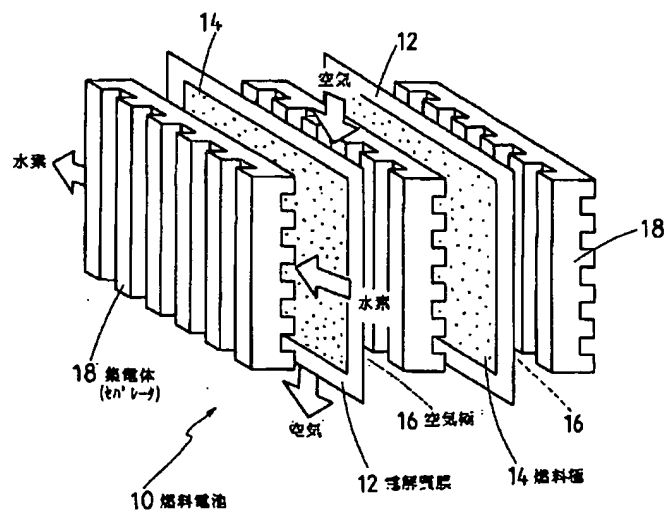


【図4】

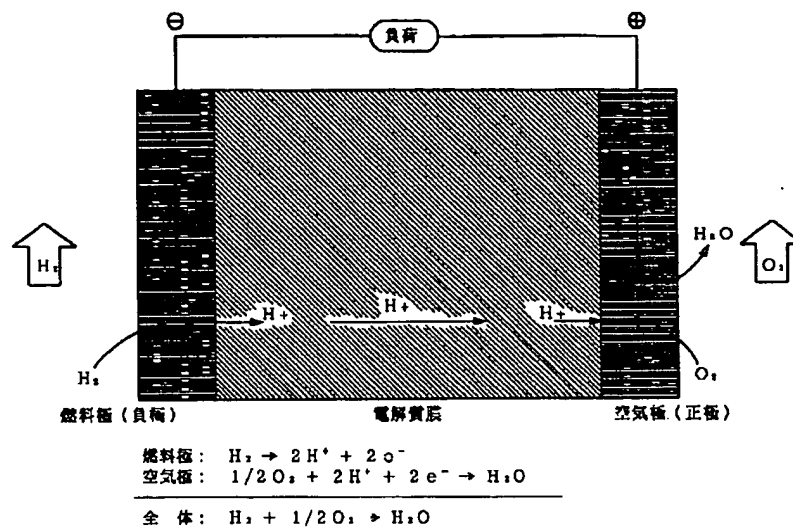


COを含む水素を燃料として供給した時の燃料電池の電圧変化

【図5】



【図6】



【図7】

